
49000
II

A. W. Witkowski.

SUR LE REFROIDISSEMENT DE L'AIR PAR LA DÉTENTE IRRÉVERSIBLE.

Extrait du Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie.
Juillet 1898.



Extrait du Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie.
Juillet 1898.



41. — A. W. Witkowski. **O oziębianiu się powietrza, wskutek rozprężenia nieodwracalnego.** *(Sur le refroidissement de l'air par détente irréversible).*

1. Parmi les différents chemins, suivant lesquels on peut réduire un gaz comprimé à une pression inférieure, de manière irréversible, il y en a deux dont l'étude présente un intérêt particulier.

Le premier correspond à une expérience ancienne (1845) de Joule: le gaz comprimé augmente son volume par détente dans un réservoir vide, dont les parois seront supposées être imperméables à la chaleur. L'équilibre dynamique et thermique étant rétabli, nous déterminerons la température du gaz. Généralement on la trouvera changée, dans un sens ou l'autre. Il est vrai que les expériences de Joule n'autorisaient point cette conclusion, puisque son appareil était trop peu sensible pour relever les petites variations de température de l'eau du calorimètre qui environnait les réservoirs.

Pour accroître la sensibilité de l'appareil destiné à la détermination de ce qu'on appelle parfois le travail interne d'un gaz, Lord Kelvin imagina une disposition différente de celle de Joule et la mit en oeuvre, en collaboration avec celui-ci. Le gaz comprimé s'écoule, comme on sait, par un tube (que nous supposerons toujours être imperméable à la chaleur) bouché par un tampon de coton, ou tout autre corps poreux, à travers lequel s'opère la transition à la pression inférieure.

Il s'agit de déterminer la différence de température = δt aux deux côtés du tampon, différence qui correspond à la différence δp de la pression.

Pour l'air atmosphérique, Lord Kelvin et Joule trouvèrent un abaissement notable de la température, qu'ils représentèrent par la formule empirique suivante, valable dans les limites de leurs expériences:

$$\delta t = 0{,}275 \left(\frac{273}{t}\right)^2 \frac{\delta p}{A};$$

ici t est la température absolue du gaz, A la pression d'une atmosphère [1]). Pour les mêmes limites (5—6 atm.) le rapport $\delta t : \delta p$ était sensiblement indépendant de la pression. Pour quelques autres gaz, Lord Kelvin et Joule ont trouvé des variations semblables, à l'exception de l'hydrogène qui s'échauffait par l'effet de la détente.

2. Le dispositif de Lord Kelvin est le second cas de détente irréversible que je me propose d'étudier ici. Imaginons un long tube, bouché par une série de tampons poreux, à travers lesquels la détente s'opère successivement, d'une haute pression initiale jusqu'à une pression inférieure quelconque, avec une vitesse insensible. La question qui se pose ici est la suivante: quelle est la série des températures, correspondant aux différentes pressions intermédiaires, par lesquelles le gaz passe; et aussi quelle est la température finale?

On sait qu'un gaz parfait n'éprouverait aucune variation de température, ni dans le dispositif de Joule, ni dans celui de Lord Kelvin. C'est probablement parce qu'on s'était trop accoutumé à considérer l'air comme un gaz parfait qu'on n'a point pensé plus tôt à l'utilisation de l'effet de Lord Kelvin, dans le but d'obtenir des températures basses, et, par ce moyen, de liquéfier les gaz difficilement liquéfiables. Ce n'est que récemment que M. Linde a eu l'idée heureuse de prendre le dispositif de Lord Kelvin pour principe d'un appareil ingénieux,

[1]) Encyclopaedia brit. 9 ed. article „Heat".

destiné a liquéfier l'air atmosphérique, l'oxygène, etc. Pour jeter quelque lumière sur le mode de fonctionnement de cet appareil, aux températures basses, j'ai procédé aux calculs publiés dans ce mémoire. Il est facile de calculer la marche de l'effet Kelvin, du moins d'une manière générale, pour un gaz quelconque dont on connaît la compressibilité, la dilation et la chaleur spécifique, en fonction de la température et de la pression. Les calculs suivants sont basés sur les expériences classiques de M. Amagat concernant la compressibilité, et sur mes propres études expérimentales de la dilatation et des chaleurs spécifiques de l'air atmosphérique.

3. Soit U l'énergie interne d'un gaz, occupant le volume v, sous la pression P, à une température absolue t. On a évidemment

$$U = \text{Const}$$

pour l'expérience de Joule. Dans le dispositif de Lord Kelvin c'est la fonction

$$H = U + Pv$$

qui reste constante, quand le gaz se détend succesivement, de la pression initiale élevée à une pression inférieure quelconque, pourvu que la vitesse d'écoulement soit insensible. Il s'agit donc de déterminer la marche des courbes $U = \text{Const}$ et $H = \text{Const}$, en fonction de la température et de la pression.

Une variation infiniment petite d'état, définie par dt et dP entraîne une variation correspondante de l'énergie, qu'on peut exprimer par la formule connue:

$$dU = Jmc_p\,dt - t\frac{\partial v}{\partial t}\,dP - Pdv,$$

où il faut substituer:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial t}\,dt + \frac{\partial v}{\partial P}\,dP$$

L'équivalent dynamique de l'unité de la chaleur est désigné ici par J (= 42700 gramme-centimètres par gramme-calorie);

c_p est la chaleur spécifique sous pression constante, à l'état (P, t), dont la valeur pour $P = 1$ atm. est 0,2372 gramme-calories par gramme, indépendamment de la température [1]. Nous choisirons enfin la masse m du gaz, de sorte que l'on ait $v = 1$ cm^3 pour $t = 273^0$, $P = 1$ atm; alors $m = 0{,}001293$ grammes.

Soit p la pression évaluée en atmosphères. A la pression d'une atmosphère = 1033,24 grammes par centimètre carré; on pourra écrire alors

$$\frac{dU}{A} = \frac{Jm}{A} c_p \, dt - t \frac{\partial v}{\partial t} dp - p \frac{\partial v}{\partial t} dt - p \frac{\partial v}{\partial p} dp$$

La valeur numérique du coëfficient du premier membre est

$$\frac{Jm}{A} = \frac{1}{18.714}$$

4. Pour intégrer cette expression de dU divisons le chemin d'intégration en deux parties: le premier, suivant la droite $p = 1$ atm, de $t = 273$ à t; le second, suivant l'isotherme t, de $p = 1$ atm à p. Pour la première partie on a $dp = 0$, $c_p = 0{,}2372$, par conséquent:

$$\frac{dU}{A} = \frac{0{,}2372}{18{,}714} dt - \frac{\partial v}{\partial t} dt$$

Désignons par 0 la valeur initiale de U, par U' celle qui correspond à la température t $(p = 1)$; admettons enfin

$$t = 273 + \theta$$

où θ est la température évaluée au thermomètre à hydrogène. Nous aurons:

$$\frac{U'}{A} = 0{,}012675\,\theta - (v - 1)$$

La dilatation de l'air, à pression constante, égale à 1 atm.

[1]) A. Witkowski. Rozprawy. Vol. XXXII p. 148. Phil. Mag. 5 S. Vol. 42 p. 17.

suit avec une grande approximation la loi de Charles, c'est à dire on a:

$$v = 1 + 0,00367\,\theta.$$

Si l'on veut pousser l'approximation encore plus loin, on écrira

$$v = 1 + 0,00367\,\theta - v'$$

J'ai déterminé la petite correction v' à l'occasion d'une recherche antérieure, par voie d'extrapolation [1]). Les valeurs probables de v' sont les suivantes:

θ	v'	θ	v'
0°	0	— 130°	0,002028
— 35°	0,000080	— 135°	0,002400
— 78.5	0,000450	— 140°	0,002814
— 103,5	0,000940	— 145°	0,003400

On trouvera à présent sans peine les valeurs de U':

θ	$\frac{U'}{A}$	θ	$\frac{U'}{A}$
0	0	— 130	— 1,1687
— 35	— 0,3151	— 135	— 1,2133
— 78,5	— 0,7064	— 140	— 1,2579
— 103,5	— 0,9311	— 145	— 1,3023

5. Pour trouver la seconde partie de l'intégrale, le long de l'isotherme, de $p = 1$ atm à p, il faut intégrer l'expression suivante:

$$\frac{dU}{A} = -\, t\,\frac{\partial v}{\partial t}\,dp - p\,\frac{\partial v}{\partial p}\,dp$$

ou v doit être exprimé en fonction de p et t.

Dans mes mémoires précédents sur les propriétés thermodynamiques de l'air atmosphérique j'ai représenté v par les formules suivantes:

$$v = \frac{\eta_0}{p}\,(1 + \alpha\,\theta) \text{ ou bien } pv = \eta\,(p, \theta)$$

[1]) Rozprawy vol. XXXII. p. 151. Phil. Mag. S. 5, vol. 42 p. 22.

η_0 étant le coëfficient de compressibilité déterminé par M. Amagat (à $+16^\circ$), réduit à 0°, η le même coëfficient à une température quelconque, α le coëfficient moyen de dilatation sous pression p, de 0° à θ [1]). On en tire

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial \theta} = \frac{\eta_0}{p}\left(\alpha + \theta \frac{\partial \alpha}{\partial \theta}\right)$$

$$\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{1}{p}\frac{\partial \eta}{\partial p} - \frac{\eta}{p^2}$$

par conséquent

$$\frac{dU}{A} = \left[-t\frac{\eta_0}{p}\left(\alpha + \theta \frac{\partial \alpha}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial \eta}{\partial p} + \frac{\eta}{p}\right] dp$$

ou bien, en intégrant de 1 à p, et substituant $t = 273 + \theta$:

$$\frac{U}{A} = \frac{U'}{A} + \int_1^p F dp - \Big[\eta(p, \theta) - \eta(1, \theta)\Big] \qquad (1)$$

où

$$F = \frac{\eta_0}{p}\left(1 - t\,\theta \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} - 273\,\alpha\right)$$

U est la valeur cherchée de l'énergie à l'état (p, θ).

Quant à la fonction $H = U + pv$ on trouve aisément, de la même manière:

$$\frac{H}{A} = 0{,}012675\,\theta + \int_1^p F dp \qquad (2)$$

6. Pour faire le calcul numérique de U et H on n'a qu'à substituer les valeurs de η, α et $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$, correspondantes à l'état (p, θ) et à déterminer l'intégrale de la fonction F par quadrature mécanique. Les valeurs de la dérivée $\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}$ sont les

[1]) On trouvera les valeurs de η dans mon mémoire sur la compressibilité et la dilatation de l'air (Rozprawy vol. XXIII. p. 376, Phil. Mag. S. 5 vol. 41 p. 309). Dans le même mémoire se trouve un tableau des valeurs du coëfficient de dilatation α.

Table des valeurs de U et H.

p atm.	$\theta = 0°$		$\theta = -35°$	
	$-\frac{U}{A}$	$-\frac{H}{A}$	$-\frac{U}{A}$	$-\frac{H}{A}$
1	0	0	0,3151	0,4436
10	0,0214	0.0263	0,3415	0,4789
20	0,0353	0,0456	0,3732	0,5196
30	0,0593	0,0751	0,4055	0,5611
40	0,0839	0.1046	0.4379	0,6018
50	0,1092	0,1338	0.4704	0,6416
60	0,1352	0,1629	0,5032	0,6813
70	0,1619	0.1918	0,5367	0,7209
80	0,1890	0,2202	0,5707	0.7602
90	0,2160	0,2479	0,6052	0,7994
100	0,2429	0,2748	0.6407	0,8384
110	0.2697	0,3007	0,6771	0,8765
120	0.2963	0,3253	0,7139	0.9133
130	0,3223	0,3485	0,7509	0,9484

p atm	$\theta = -78°,5$		$\theta = -103°,5$	
	$-\frac{U}{A}$	$-\frac{H}{A}$	$-\frac{U}{A}$	$-\frac{H}{A}$
1	0,7064	0,9950	0,9311	1,3119
10	0,7477	1,0531	0,9932	1,3974
20	0,7969	1,1191	1,0634	1,4938
30	0,8478	1.1879	1,1342	1.5926
40	0,9024	1,2601	1,2082	1,6958
50	0.9608	1,3356	1.2918	1,8080
60	1,0215	1,4126	1,3881	1,9315
70	1,0824	1,4887	1,4923	2,0606
80	1,1427	1,5631	1,5900	2,1798
90	1.2031	1,6351	1,6781	2,2834
100	1.2634	1,7034	1,7605	2,3725
110	1,3208	1.7664	1,8365	2,4489
120	1,3756	1,8236	1,9054	2,5141
130	1,4283	1,8755	1.9665	2,5685

p atm.	θ = — 130°		θ = — 135°	
	$-\frac{U}{A}$	$-\frac{H}{A}$	$-\frac{U}{A}$	$-\frac{H}{A}$
1	1,1687	1,6478	1,2133	1,7111
10	1,2812	1,7970	1,3445	1,8852
20	1,4131	1,9721	1,4937	2,0854
30	1,5525	2,1589	1,6698	2,3196
40	1,7412	2,4083	1,9675	2,7077
50	2,0241	2,7697	2,5406	3,3801
60	2,2708	3,0695	2,8255	3,6699
70	2.4142	3,2153	—	—
80	2,5467	3,3424	—	—

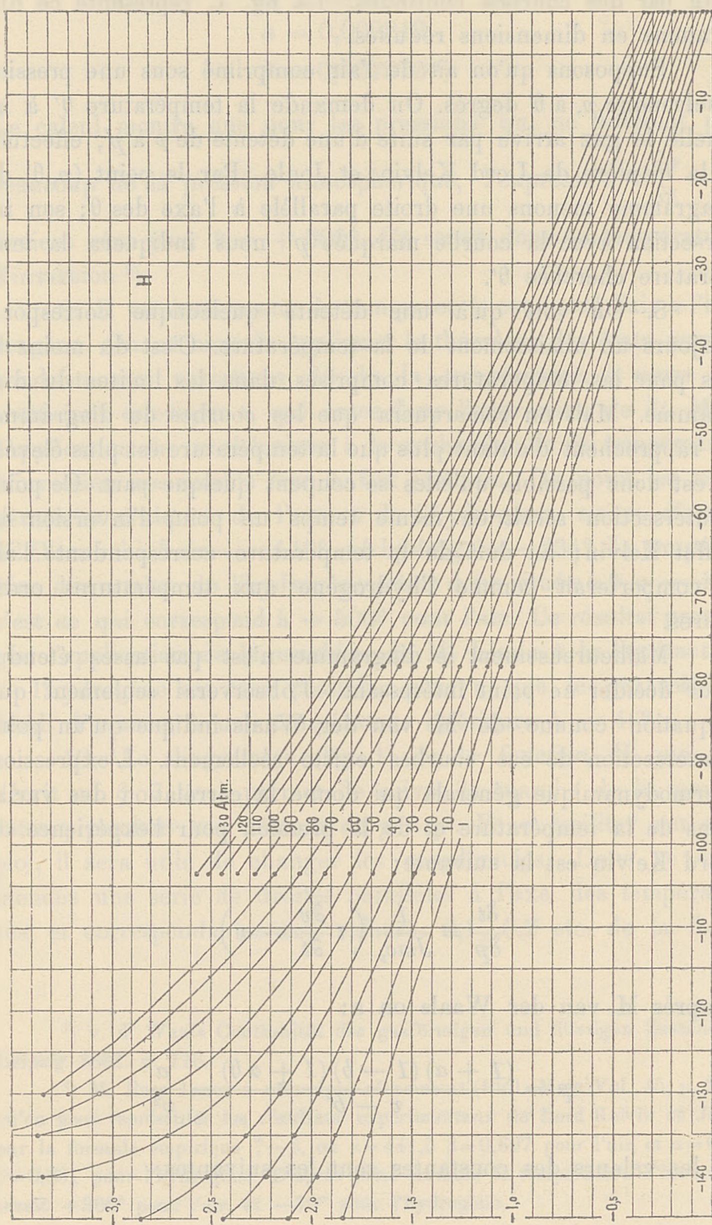
p atm.	θ = — 140°		θ = — 145°	
	$-\frac{U}{A}$	$-\frac{H}{A}$	$-\frac{U}{A}$	$-\frac{H}{A}$
1	1,2579	1,7745	1,3023	1,8379
10	1,4097	1,9724	1.5234	2,1123
20	1,5973	2,2165	1,7792	2,4346
30	1.8275	2,5212	2.0615	2,8561
40	2,4594	3,3466	—	—

mêmes que celles que j'ai calculées à une autre occasion [1]) dans le but de déterminer les variations de la chaleur spécifique.

Je me bornerai dans ce résumé à reproduire seulement les résultats de ce calcul; dans le mémoire original qui sera inséré dans les „Rozprawy", on trouvera tous les détails nécessaires.

7. Commençons par la discussion de la fonction *H*. Construisons un diagramme, en portant les températures sur l'axe des abscisses, les valeurs de *H* sur celle des ordonnées. Joignons les points correspondants à des valeurs égales de la pres-

[1]) Rozprawy vol. XXXII p. 25—29. Phil Mag. S. 5, vol. 42, p. 21.



H
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-80
-90
-100
-110
-120
-130
-140
130 Atm.
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
-3,0
-2,5
-2,0
-1,5
-1,0
-0,5

sion par des courbes continues. La fig. 1. représente ce diagramme en dimensions réduites.

Supposons qu'on ait de l'air comprimé sous une pression quelconque p, à θ degrés. On demande la température θ' à laquelle le gaz arrive par suite d'une détente de p à p', effectuée à la manière de Lord Kelvin et Joule. Par le point (p, θ) du diagramme menons une droite parallèle à l'axe des θ; son intersection avec la courbe marquée p' nous indiquera la température cherchée θ'.

8. On voit qu'à une détente quelconque correspond toujours un abaissement de la température. C'est du moins le cas pour les températures comprises dans les limites du diagramme. Mais on remarquera que les courbes du diagramme se rapprochent d'autant plus que la température est plus élevée. Il est donc possible qu'elles se coupent quelque part. Ce point d'intersection serait en même temps un point d'inversion de l'effet Kelvin; au delà de la température correspondante l'air se comporterait comme l'hydrogène aux températures ordinaires.

Malheureusement le diagramme n'est pas assez étendu, pour décider ce point intéressant. J'observerai seulement que l'équation connue de M. van der Waals indique qu'un point d'intersection de ces courbes existe réellement. L'expression thermodynamique générale qui donne la corrélation des variations de la température et de la pression pour l'expérience de Lord Kelvin est la suivante:

$$\frac{\delta t}{\delta p} = \frac{1}{Jmc_p}\left(t\frac{\partial v}{\partial t} - v\right)$$

D'après M. van der Waals on a:

$$p = \frac{(1+a)(1-b)(1+\alpha\theta)}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

où les valeurs des constantes sont les suivantes:

$$\alpha = 0{,}00367$$
$$a = 0{,}002812$$
$$b = 0{,}001976$$ [1]

Le calcul montre que pour les pressions qui ne diffèrent pas beaucoup de la pression atmosphérique, l'expression $t \frac{\partial v}{\partial t} - v$ devient zéro pour $\theta = +500^0$. Ce serait donc la température d'inversion [2].

9. Il est intéressant de comparer à cet égard l'air à l'hydrogène. On ne saurait appliquer le théorème des états correspondants aux variations δt de la température, à cause du coëfficient calorique c_p qui entre dans l'expression de δt. Mais l'application de ce théorème à la recherche de la température d'inversion me semble tout à fait justifiée. Or, pour les températures critiques de l'air et de l'hydrogène, on a, d'après M. Olszewski θ air $= -140^0$ et θ hydrog. $= -234^0$. La température d'inversion de l'hydrogène serait donc située à $\theta = -46^0$, c'est ce qui correspond à $+500^0$ pour l'air. Ce résultat prouve que l'application de la machine de M. Linde à la liquéfaction de l'hydrogène est bien possible, pourvu que le gaz soit refroidi d'avance, à une température inférieure à -46^0.

10. Le diagramme (fig. 1) de la fonction H que j'ai décrit au §. 7 nous permet de suivre la marche de la température, pendant une détente de p à p'. Pour faciliter son emploi, il sera utile de changer les coordonnées. Dans ce but, menons une série de droites parallèles à l'axe des températures, et correspondantes aux valeurs: 0,1, 0,2 etc. de la fonc-

[1]) v. d. Waals Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1881. p. 116.

[2]) M. Rose Innes a remarqué récemment (Phil. Mag. Vol. 45, p. 228) qu'on peut représenter les résultats expérimentaux de Lord Kelvin et Joule par la formule empirique $\frac{\alpha}{t} - \beta$, ou $\alpha = 441{,}5$ $\beta = 0{,}697$ pour l'air, et $\alpha = 64{,}1$ $\beta = 0{,}331$ pour l'hydrogène. D'après cette formule la température d'inversion serait $+360^0$ pour l'air, et -79^0 pour l'hydrogène.

tion $-\frac{H}{A}$. Marquons les valeurs de p et θ aux points d'intersection de ces droites avec les courbes $p =$ const. et construisons enfin un autre diagramme, en prenant les p pour abscisses, θ pour ordonnées. C'est de cette manière que j'ai construit les courbes $H =$ Const, représentées sur la planche I en traits continus. Pour en montrer l'application pratique, supposons à titre d'exemple qu'on ait une quantité quelconque d' air à 0^0, comprimé sous 110 atm. Une détente à travers un bouchon poreux qui ramène le gaz à la pression atmosphérique, produira un abaissement de température qu'on trouve indiqué, sur l'échelle verticale des températures, à la hauteur du point d'intersection de l'ordonnée $p = 1$ atm. avec la courbe qui passe par $\theta = 0^0$ et $p = 110$ atm. On trouve $\theta = -23.8$, ou bien $23{,}8 : 109 = 0{,}22^0$ par atmosphère. Les expériences directes de Lord Kelvin et Joule ont conduit à un nombre plus grand: $0{,}275^0$ par atmosphère. En considérant l'incertitude du calcul graphique, on ne peut pas espérer une concordance meilleure, surtout pour les températures élevées, où les variations des quantités thermodynamiques sont très petites.

11. En considérant la marche générale des courbes $H =$ const, représentées sur la pl. I, on voit que l'effet spécifique $\frac{\delta t}{\delta p}$ de Lord Kelvin, mesuré par l'inclinaison des courbes, est variable dans le sens indiqué par les expériences directes de Lord Kelvin et Joule: il devient de plus en plus considérable, mais toujours fini, quand la température s'abaisse, pourvu que la pression ne soit pas trop grande. Mais on reconnaît en outre une influence marquée de la pression, ou plutôt du degré de la condensation du gaz. Pour les pressions croissantes, $\frac{\delta t}{\delta p}$ va en diminuant; cette influence est surtout bien reconnaissable dans la région des températures basses. En considérant les courbes correspondantes aux températures

es plus basses: de $H = -2{,}7$ à $H = -3{,}4$ on doit même conclure avec beaucoup de vraisemblance qu'au delà d'une certaine pression, variable avec la température, il y a une autre inversion, où $\frac{\delta t}{\delta p}$ passe des valeurs positives aux négatives, c'est-à-dire où le gaz commence à s'échauffer par suite d'une détente.

Ce résultat intéressant me semble d'autant plus vraisemblable que l'équation de M. van der Waals conduit précisément à la même conclusion. D'après cette équation l'inversion aurait lieu à la température $\theta = 0^0$ pour une pression voisine de 200 atm. Aux températures basses, vers $-140°$, la pression correspondante serait 60—80 atm. seulement, ainsi que l'on peut en juger en suivant la marche des courbes $H = \text{const.}$

On doit donc conclure que la matière gazeuse s'échauffe en géneral par suite d'une détente, comme le ferait une masse composée de balles élastiques comprimées.

C'est seulement dans une région limitée, quoique très étendue du diagramme, que la détente produit un refroidissement. Dans l'ordre des idées moléculaires il faut donc conclure que c'est ici que l'effet de l'attraction mutuelle des molécules est prédominant.

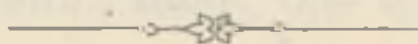
Il reste à mentionner une conclusion touchant l'application de la détente à la liquéfaction des gaz, à la manière de M. Linde. On voit qu'il n'y a aucun intérêt à pousser la pression initiale trop loin. La pression de 200 atm. à laquelle la machine de M. Linde est adaptée constitue bien un choix juste. A mesure que les conduits dans lesquels la détente a lieu se refroidissent, on pourrait même réduire la pression jusqu' à 60—80 atm. environ, sans perte de l'effet.

12. Les résultats numériques, communiqués au §. 6. nous permettront enfin de discuter la détente dans le vide. Pour obtenir l'abaissement correspondant de la température nous n'avons qu'à construire des diagrammes de la fonction U, tout à fait semblables à la fig. 1. et pl. I. Sur la planche I on trouve les courbes $U = \text{const}$ en traits pointillés. On voit que

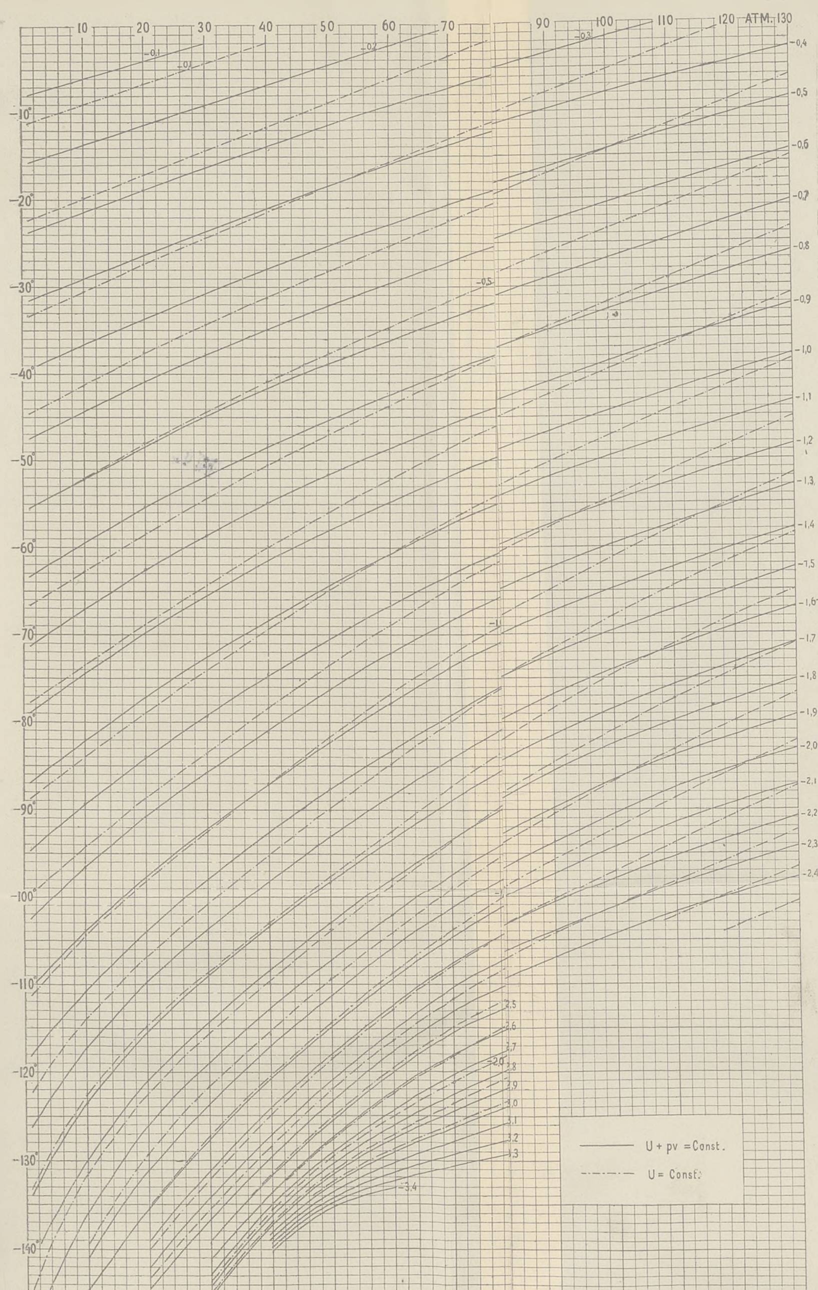
la marche de ces courbes est semblable à l'allure de celles qui représentent H.

Le refroidissement qui résulte d'une détente dans le vide est un peu plus fort que celui qu'on obtiendrait pour les mêmes pressions dans l'appareil de Lord Kelvin et Joule.

Laboratoire de physique de l'université de Cracovie, juin 1898.



Cracovie, 1898. — Imprimerie de l'Université Jagellonne.



A. Witkowski. Refroidissement de l'air par détente.




VERITAS

